بررسی مورفولوژی و رفتار خوردگی پوشش الکترولس Ni-P بر روی آلیاژ Mg-7Li با استفاده از پیش عملیات مختلف*

محمد قادری[۱] سید محمود منیرواقفی[۲]

چکیده

در این پژوهش، مورفولوژی، خواص مکانیکی و خوردگی پوشش الکترولس Ni-P توسط پیش عملیات مختلف بر روی آلیاژ Mg-7Li (MA21) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۱۲۵ گرم بر لیتر کروم تری‌اکسید (CrO_3) و ۱۱۰ میلی‌لیتر بر لیتر اسید نیتریک (HNO_3) به محلول اسیدشویی می‌تواند منجر به افزایش یکنواختی لایه میانی و کاهش تخلخل پوشش الکترولس شود. یکنواختی لایه LiF و MgF_2 منجر به افزایش تعداد مکان‌های جوانه‌زنی پوشش شده و مورفولوژی ظریف را ایجاد می‌کند. نرخ خوردگی نمونه MA21، نمونه با پوشش الکترولس Ni-P با دو پیش عملیات CrO_3: 180 g/l, KF: 1g/l (شماره ۱) و CrO_3: 125 g/l, HNO_3: 110 ml/l (شماره ۲) به ترتیب ۶۳، ۸۷ و ۴ میلی‌اینچ در سال بدست آمد. نتایج آزمون چسبندگی پوشش الکترولس با پیش عملیات شماره ۲ حدود ۲ برابر نسبت به پیش عملیات شماره ۱ افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی Mg-7Li، پوشش الکترولس Ni-P، پیش عملیات، خواص خوردگی، خواص چسبندگی پوشش.

Investigation of Morphology and Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Coating on Mg-7Li Alloy with Different Pre-treatments

M. Ghaderi S.M. Monirvaghefi

Abstract

In this study, morphology, mechanical and corrosion properties of Ni-P electroless coating was investigated using different pre-treatments on the Mg-Li (MA21) alloy. The results show that adding 125 g/l chromium trioxide and 110 ml/l nitric acid to the pickling solution can increase the uniformity of the intermediate layer and reduce the porosity of the Ni-P electroless coating. The MgF_2 and LiF layer uniformity leads to the increase in the number of coating nucleation sites and a fine morphology. The corrosion rate of the MA21 sample, Ni-P electroless coating sample with 125 g/l CrO_3 and 110 ml/l HNO_3 was 63, 87 and 4 mpy, respectively. The test results of Ni-P electroless coating adhesion with pretreatment number 2 was double that of pretreatment number 1.

Key words Mg-7Li, Electroless Coating, Ni-P, Pre-treatment, Corrosion Properties, Coating Adhesion Properties

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۱/۳ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۴/۳/٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱)نویسنده مسئول: دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

Email: mo.ghaderi@yahoo.com

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی اصفهان

DOI: 10.22067/ma.v0i29.43707

مقدمه

آلیاژهای منیزیم به‌ویژه آلیاژهای منیزیم–لیتیوم از جمله سبک‌ترین مواد فلزی می‌باشند که کاربردهای فراوانی در صنعت دارند. بطور کلی، چگالی این آلیاژها حدود ۱/۳۵ تا ۱/٦٥ گرم بر سانتیمتر مکعب می‌باشد. خواص آلیاژهای منیزیم–لیتیوم شامل استحکام متوسط، قابلیت جذب ارتعاش بالا و مقاومت در برابر نفوذ ذرات پرانرژی است [1]. از همین رو، آلیاژ منیزیم–لیتیوم کاربرد بسیار گسترده‌ای در صنایع هوافضا، اسلحه‌سازی، اتومبیل‌سازی، ارتباطات الکترونیکی و دیگر صنایع دارد [2 و 3]. پتانسیل الکترود استاندارد (EMF) منیزیم و لیتیم به‌ترتیب برابر ۲/۳۷– و ۳/۰۵ V– نسبت به الکترود کالومل اشباع است. لیتیم در منیزیم باعث کاهش وزن مخصوص آلیاژ و نیز افزایش دمای خزش می‌شود. به‌طور کلی، آلیاژهای منیزیم به‌ویژه آلیاژهای منیزیم–لیتیوم مقاومت به‌خوردگی بسیار پایینی دارد. محدوده دمای کاری پایین این آلیاژ به‌دلیل مقاومت به‌خوردگی ضعیف می‌باشد.

آلیاژهای منیزیم–لیتیوم با استفاده از عملیات سطحی در برابر خوردگی می‌تواند مقاومت پیدا کنند [4 و 5]. درحال حاضر روش‌های متعددی برای حفاظت سطحی آلیاژ منیزیم پیشنهاد شده که عبارت است از: عملیات تبدیل شیمیایی [6]، آندایزینگ [7]، آندایزینگ میکرو قوس [8]، آبکاری الکترولس [9]، رسوب الکتریکی [10]، پوشش‌های آلی [11]. بیشتر آلیاژهای منیزیم–آلومینیوم و منیزیم–لیتیوم به روش عملیات تبدیل شیمیایی و آندایزینگ میکروقوس پوشش‌دهی می‌شوند. بدلیل مقاومت به خوردگی ضعیف و مشکلات فرایند آبکاری آلیاژ منیزیم–لیتیوم، آبکاری الکترولس Ni-P در دو مرحله انجام می‌شود [12]. تحقیقات گسترده‌ای در مورد آبکاری الکترولسNi-P بر روی آلیاژ منیزیم انجام شده است. مشکل بزرگ گزارش شده در این نوع آبکاری، ایجاد میکروحفرات طی فرایند آبکاری است که اکثراً به‌دلیل نامناسب بودن پیش عملیات و انتخاب نادرست لایه میانی تشکیل می‌شود [13]. وجود لایه میانی پیوسته باعث افزایش مقاومت به‌خوردگی آلیاژ می‌شود.

در این پژوهش تاثیر فرایند پیش عملیات مختلف قبل از آبکاری الکترولس بر روی آلیاژ Mg-7Li به‌منظور بررسی و مقایسه ساختار، میکروسختی و رفتار خوردگی پوشش در محیط ۳/۵ درصد کلرید سدیم انجام شده است.

مواد و روش‌ها

مواد آزمایش و فرایندها یک قطعه ورق اکستروژن آلیاژ MA21 به ابعاد ۲×۱۵×۱۵ میلی‌متر به‌عنوان زیرلایه بریده شد. ترکیب شیمیایی آلیاژ MA21 شامل Mg-7.5Li-2Al-1Zn بر حسب درصد وزنی می‌باشد. فرآیند پیش عملیات آبکاری شامل سنباده‌زنی، پولیش، شستشو با استن، چربی زدایی، اسید شویی و فعال‌سازی می‌باشد. فرآیندهای پیش عملیات و ترکیب شیمیایی حمام آبکاری بترتیب در جدول (۱) و (۲) آورده شده است.

جدول ۱ مراحل و شرایط پیش عملیات آبکاری

فرایند	ترکیب محلول	شرایط
سنباده‌زنی و پولیش		سنباده آبساب SiC به شماره‌های ۲۰۰ تا ۳۰۰۰
شستشوی آلتراسونیک	$(CH_3)_2CO$	در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه
چربی زدایی	NaOH: 50 g/l, $Na_{12}PO_4$ 10 g/l	در دمای ٦۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه
اسیدشویی	(شماره ۱) CrO_3: 180 g/l, KF: 1g/l	در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵۰ ثانیه
	(شماره ۲) CrO_3: 125 g/l, HNO_3: 110 ml/l	
فعال سازی	HF (40%): 385 mL/l	در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه

جدول ۲ ترکیب شیمیایی حمام آبکاری الکترولس Ni-P

ترکیب شیمیایی	مقدار	شرایط
$NiSO_4.6H_2O$	۰/۰۷٦ mol/l	دمای آبکاری ۸۵ درجه سانتیگراد، زمان آبکاری ۱ ساعت pH:۵/۵
$NaH_2PO_2.H_2O$	۰/۲۱۷ mol/l	
$C_6H_8O_7.H_2O$	۰/۰۲٤ mol/l	
NH_4HF_2	۰/۲٦۳ mol/l	
$NH_3.H_2O$	۳۰ mL/l	
HF (40%)	۱۲mL/l	
$SC(NH_2)_2$	۱ mg/l	
$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	۵ mg/l	

میکروساختار و خواص پوشش مورفولوژی و ترکیب پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدلMira 3-XMU به همراه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی شد. فازهای پوشش توسط طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل ARL 8410 شناسایی شد. رفتار پلاریزاسیون تافل نمونه MA21 و نمونه‌های پوشش الکترولس Ni-P توسط دستگاه CS-350 در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد بین ۰/۳- تا ۰/۹ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه انجام گرفت. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از سه الکترود شامل نمونه به‌عنوان الکترود کاری با مساحت ۱ سانتی‌متر مربع، الکترود اشباع شده Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع و الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود شمارنده انجام شد. سختی پوشش توسط دستگاه میکروسختی Salu Tron-D500 به روش ویکرز با اعمال ۲ نیوتن بار به‌مدت ۱۰ ثانیه با ۵ مرتبه تکرارپذیری اندازه‌گیری شد. خواص چسبندگی پوشش با تست خراشنده (scratcher) مدل WS-2005 انجام شد. آهنگ بارگذاری، سرعت حرکت خراشنده و طول خراش به‌ترتیب ۵۰ نیوتن بر دقیقه، ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه و ۱۰ میلی‌متر تنظیم شد.

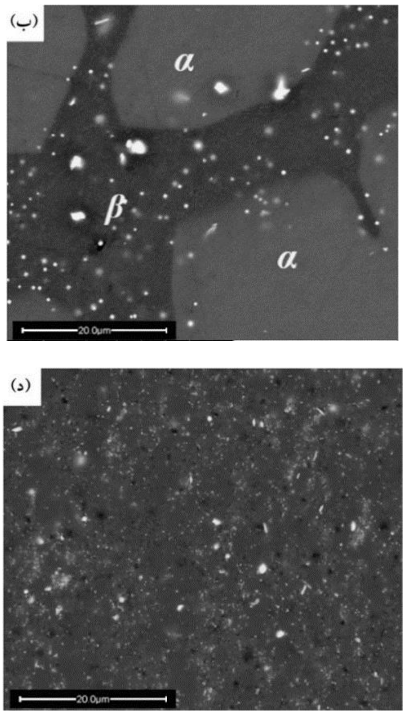
نتایج و بحث

میکرو ساختار زیرلایه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آلیاژ MA21 در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشخص است، آلیاژ MA21 شامل دو فاز α-Mg و β–Li می‌باشد [3]. نسبت مقدار فازها بطور تقریبی ۱:۱ است. لکه‌های سفید رنگ نشان داده شده در شکل ۱–(ب)، ذرات سخت غنی از لیتیم در فاز β هستند. شکل ۱–(ج) و (د) بترتیب میکروساختار جهت‌دار شده طی فرایند مکانیکی اکستروژن را با دو برش طولی و عرضی نشان می‌دهد. میکروساختار آلیاژ MA21 در شرایط ریختگی برخلاف روش اکستروژن، دارای یکنواختی بیشتر است. میکروساختار آلیاژ منیزیم تاثیر زیادی در جوانه‌زنی و رشد پوشش دارد [14]. فازهای تشکیل شده در آلیاژ MA21 به دو روش ریخته‌گری و اکستروژن در شکل (۲) نشان داده شده است.

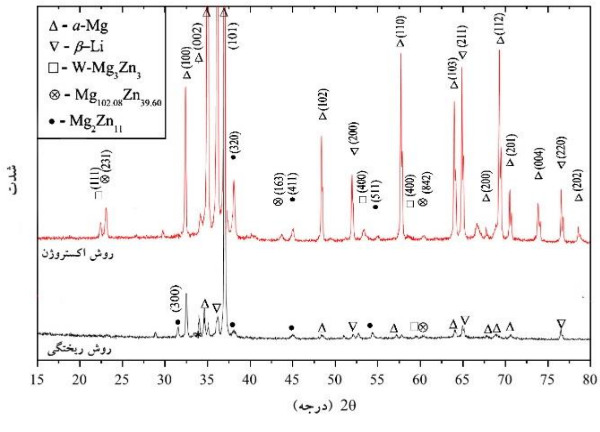
فازهای Mg_2Zn_{11}، $Mg_{102}.08Zn_{39.6}$، $AlMg_2Zn$، $Al1_2Mg_{17}$ و دیگر فازهای ناشناخته ایجاد شده است. اختلاف پتانسیل بین فازهای α-Mg و β-Li در آلیاژ منیزیم–لیتیوم زیاد است که مکان‌های مناسبی برای جوانه‌زنی همگن پوشش الکترولس Ni-P نمی‌باشد. اسیدشویی یکی از مراحل مهم در فرایند پیش عملیات آبکاری است. هدف از تشکیل فیلم MgF_2 بر روی سطح آلیاژ MA21، کاهش اختلاف پتانسیل دو فاز α-Mg وβ-Li و نیز افزایش مکان‌های جوانه‌زنی نیکل می‌باشد [15]. انتخاب درست فرایند پیش عملیات منجر به بهبود چسبندگی و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود.

آبکاری الکترولس Ni-P مورفولوژی سطح پوشش

الکترولس Ni-P با دو نوع پیش عملیات در شکل (۳) آورده شده است. جدول (۳) آنالیز کمی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش الکترولس Ni-P با دو نوع پیش عملیات را نشان می‌دهد. پوشش Ni-P دارای ساختار گل‌کلمی، همگن، متراکم و بدون نواقص عمده نظیر حفره، ترک و غیره می‌باشد. ساختار پوشش با پیش عملیات شماره ۲ (شکل (۳-ب)) بدون تخلخل می‌باشد؛ درحالی‌که مقادیری تخلخل در مرز دانه‌های پوشش با اسید شویی شماره ۱ بوجود آمده است. این نشان می‌دهد که فرایند اسیدشویی بطور مستقیم در ایجاد تخلخل پوشش نقش داشته و در نتیجه پوشش نمی‌تواند به‌خوبی زیرلایه را حفاظت کند. همانطور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، ترکیب شیمیایی پوشش شامل دو عنصر نیکل و فسفر است. مقدار فسفر رسوب یافته در پوشش با پیش عملیات شماره ۱ کمتر از پیش عملیات شماره ۲ است.



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه AM21؛ (الف) و (ب) در شرایط ریخته‌گری؛ ج) در شرایط اکستروژن با برش طولی؛ د) در شرایط اکسترون با برش عرضی

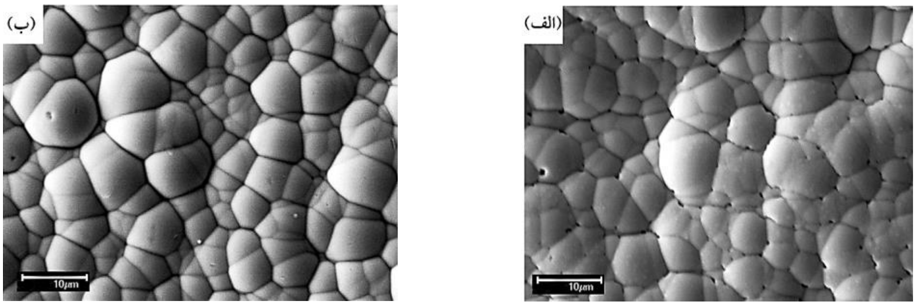


شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس آلیاژ AM21 تولید شده با دو روش ریختگی و اکستروژن

الگوی پراش اشعه ایکس پوشش الکترولس Ni-P در شرایط آبکاری در شکل (٤) نشان داده شده است. قله فاز منیزیم در پوشش الکترولس Ni-P با پیش عملیات شماره ۱ در زاویه‌های بین ۳۰ تا ٤۰ درجه در شکل (٤-الف) ایجاد شده است. با توجه به شکل (۳-الف)، احتمالاً مناطقی از سطح زیرلایه بر اثر عدم یکنواختی لایه میانی باعث شده که پوشش Ni-P کامل روی سطح ایجاد نشده است. از طرف دیگر در پوشش با پیش عملیات شماره ۲ به‌دلیل یکنواختی لایه میانی، تعداد موقعیت مکانی برای جوانه‌زنی نیکل بیشتر بوده و بنابراین تخلخل پوشش کاهش یافته است.

به‌طور کلی فرایند اسیدشویی، نسبت ترکیب شیمیایی حمام، دما و pH حمام آبکاری می‌تواند در مقدار فسفر پوشش تاثیر داشته و خواص پوشش را تغییر دهد [16]. نیکل دارای ساختار fcc می‌باشد و در حین فرایند آبکاری، فسفر احیا شده از سدیم هیپوفسفیت در مرکز وجه شبکه مکعبی نیکل جایگزین می‌شود. با افزایش مقدار فسفر، نظم کریستالی پوشش تحت تاثیر قرار گرفته و بدین ترتیب دانه پوشش نمی‌تواند بخوبی رشد کند و بتدریج ساختار پوشش از کریستالی به میکرو کریستالی و در نهایت به آمورف تبدیل می‌شود. گزارشات نشان می‌دهد که افزایش مقدار فسفر باعث افزایش سرعت پوشش‌دهی به دلیل افزایش واکنش احیای عامل احیا کننده می‌باشد [16].

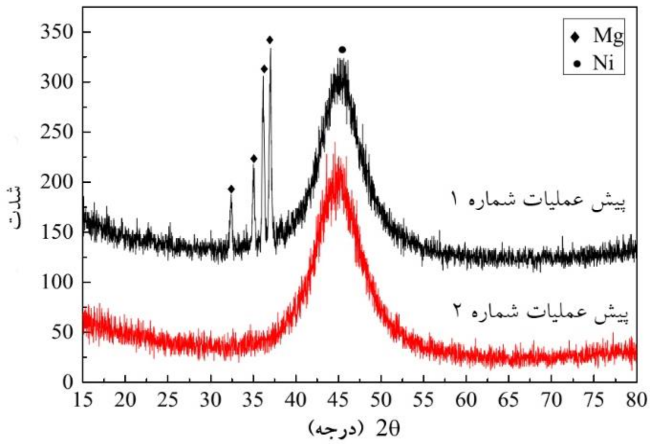
مقاومت به‌خوردگی و حفاظت آلیاژ MA21 به ساختار پوشش بستگی دارد. شکل (۵) تصاویر سطح مقطع پوشش به‌همراه آنالیز خطی EDS از فصل مشترک رزین-پوشش تا پوشش-زیرلایه را نشان می‌دهد. ضخامت پوشش با استفاده از پیش عملیات شماره ۱ حدود ۷ میکرومتر می‌باشد. لایه میانی بین پوشش الکترولس Ni-P و زیرلایه در شکل (۵-الف) بخوبی مشخص نمی‌باشد. بنظر می‌رسد نیکل و فسفر با توزیع یکنواخت‌تری در عرض پوشش رسوب کرده است. ضخامت پوشش با استفاده از پیش عملیات شماره ۲ حدود ۱۲ میکرومتر می‌باشد. لایه میانی بین پوشش و زیرلایه در شکل (۵-ج) کاملاً مشخص است.



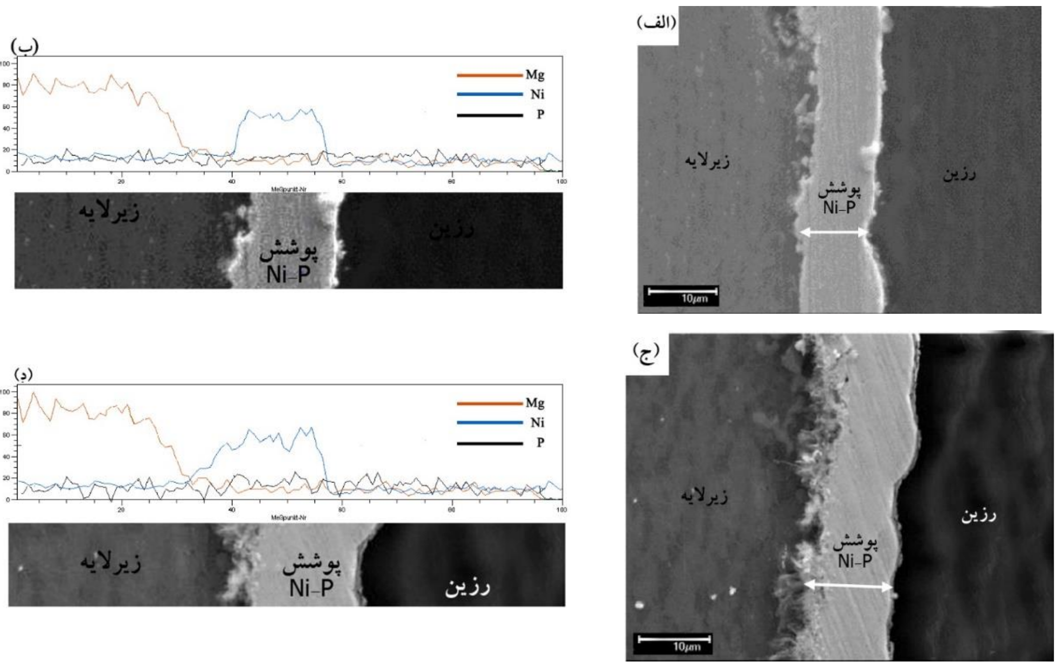
شکل ۳ مورفولوژی سطح پوشش الکترولس Ni-P با استفاده از پیش عملیات الف) شماره ۱؛ ب) شماره ۲

جدول ۳ نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش‌های الکترولس Ni-P

پوشش	عنصر	wt.%	at.%
پوشش با پیش عملیات شماره ۱	نیکل	۸۷/۷	۸۰/۲
	فسفر	۱۰/۲	۱۷/۸
	منیزیم	۲/۱	٤/٥
پوشش با پیش عملیات شماره ۲	نیکل	۸٦/۲	۷٦/۸



شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس پوشش الکترولس Ni-P با پیش عملیات متفاوت



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش الکترولس Ni-P به همراه آنالیز EDS خطی؛
(الف) و (ب) پوشش با پیش عملیات شماره ۱؛ (ج) و (د) پوشش با پیش عملیات شماره ۲

خواص پوشش سختی شاخص مهمی برای اندازه‌گیری خواص پوشش می‌باشد. سختی می‌تواند معیاری از مقاومت به سایش نیز باشد. جدول (٤) نتایج میکروسختی آلیاژ AM21 و پوشش الکترولس Ni-P با استفاده از فرایندهای پیش عملیات متفاوت را نشان می‌دهد. سختی پوشش در مقایسه با آلیاژ AM21 بسیار بیشتر است. نتایج نشان می‌دهد که پوشش با دو نوع پیش عملیات مختلف باعث اختلاف در مقدار سختی پوشش شده است. سختی پوشش الکترولس Ni-P با افزایش مقدار فسفر کاهش می‌یابد. فسفر در حین فرایند آبکاری در شبکه کریستالی نیکل نفوذ کرده و محلول جامد فوق اشباع فسفر در نیکل (γ-Ni) را تشکیل می‌دهد [17]. هنگامی که مقدار فسفر در پوشش کم باشد، ساختار پوشش کریستالی بوده و در نتیجه سختی

پوشش بالا می‌باشد. با افزایش فسفر در پوشش، فاز آمورف γ-Ni درون فاز کریستالی β-Ni ظاهر می‌شود.

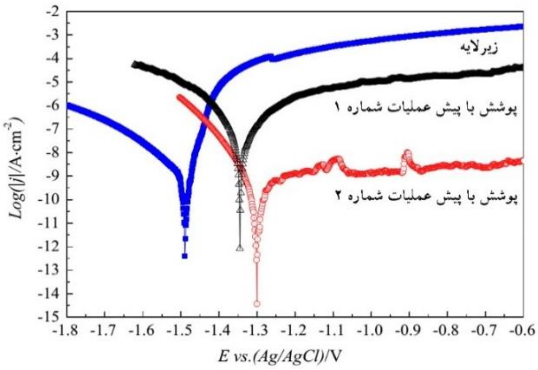
نیروی بحرانی (Fc) پوشش الکترولس Ni-P با فرایند پیش عملیات شماره ۱ و ۲ به‌ترتیب ۱۴ و ۲۲ نیوتن بوده است. این نشان می‌دهد که برای جدا کردن پوشش با فرایند پیش عملیات شماره ۲ نیروی بیشتری لازم است و چسبندگی بالاتری دارد. حضور پوسته‌های سطحی در پوشش با پیش عملیات شماره ۱ بعد از آزمون چسبندگی ناشی از عدم پیوند محکم بین پوشش و زیرلایه می‌باشد.

رفتار پلاریزاسیون تافلی نمونه MA21 و پوشش الکترولس Ni-P با دو فرایند پیش عملیات در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی در شکل (۶) نشان داده شده است. داده‌های آزمون خوردگی در جدول (۵) دست آمده است.

پتانسیل خوردگی (E_{corr}) زیرلایه، پوشش با اسیدشویی شماره ۱ و ۲ به‌ترتیب ۱/۴۸۹-، ۱/۳۴۴- و ۱/۳۰۶-ولت می‌باشد. اختلاف پتانسیل خوردگی بین پوشش با دو پیش عملیات مختلف نا محسوس است. با توجه به جدول (۵)، نرخ خوردگی برای نمونه پوشش الکترولس Ni-P با پیش عملیات شماره ۱ بدلیل حضور میکروتخلخل‌ها در پوشش حتی از نمونه MA21 بدون پوشش نیز بیشتر بوده است.

جدول ٤ نتایج آزمون میکروسختی پوشش الکترولس Ni-P بر حسب ویکرز (HV200)

زیرلایه	**پوشش الکترولس Ni-P**	
	پوشش با پیش عملیات شماره ۱	پوشش با پیش عملیات شماره ۲
٦٧	۸۲٦	۷٤۷



شکل ٦ منحنی پلاریزاسیون تافل نمونه پوشش الکترولس با پیش عملیات‌های مختلف

جدول ۵ داده‌های آزمون پلاریزاسیون تافل

پارامترها	**زیرلایه**	**پوشش الکترولس**	
		پوشش با پیش عملیات شماره ۱	**پوشش با پیش عملیات شماره ۲**
E_{corr} (V)	−۱/٤۸۹	−۱/۳٤٤	−۱/۳۰٦
i_{corr} (A/cm^2)	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰٤٤	۰/۰۰۰۷
β_a (V)	۰/۰۹۵	۰/۱۰٤	۰/۰۹٤
β_c (V)	۰/۱۸۸	۰/۱۲۰	۰/۱
نرخ خوردگی (mpy)	٦۳	۸۷	٤

مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس Ni-P آمورف نسبت به پوشش الکترولس Ni-P کریستالی بالاتر می‌باشد. پوشش‌های آمورف به دلیل نداشتن مرز دانه، نابجایی‌ها، دوقلویی‌ها و دیگر نواقص، رفتار مقاوم در برابر خوردگی بالاتری از خود نشان می‌دهند [18]. نتایج تحقیقات هافمن در مورد پوشش الکترولس کریستالی و آمورف نشان می‌دهد که هر چه میزان فسفر پوشش زیادتر شود، ساختار پوشش آمورف می‌شود و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس افزایش می‌یابد [19]. مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس Ni-P با استفاده از پیش عملیات شماره ۲ نسبت به پیش عملیات شماره ۱ بالاتر است که با نتایج هافمن مطابقت دارد. وجود مناطق غیر فعال در سطح لایه میانی که در طی فرایند پیش عملیات شماره ۱ باعث بوجود آمدن میکروتخلخل‌های سطحی می‌شوند در مقاومت به خوردگی پوشش تاثیر گذار هستند.

پیش عملیات و مکانیزم آبکاری فرایند اسیدشویی منجر به حذف لایه اکسیدی، حذف فلزات ناخالص، عاری کردن سطح فلز از آلودگی و آماده سازی برای آبکاری می‌شود. از سوی دیگر، فرایند اسیدشویی منجر به خورده شدن سطح نمونه نیز می‌شود. انتخاب درست زبری سطح برای بالا بردن خواص چسبندگی و خوردگی پوشش لازم است. دو فاز عمده در آلیاژ MA21 به نام‌های α-Mg و β-Li با پتانسیل الکترود متفاوت وجود دارد [14].

فرایند پیش عملیات شماره ۱ منجر به خوردگی غیریکنواخت بر روی سطح نمونه آلیاژ AM21 می‌شود. درحالی‌که فرایند پیش عملیات شماره ۲ با قدرت خوردگی بیشتری همراه است و سطح نمونه را به رنگ خاکستری تبدیل می‌کند. مکانیزم خوردگی سطح به صورت زیر معرفی شده است.

انحلال زمینه به عنوان واکنش آندی به صورت زیر صورت می‌گیرد.

$$\beta\text{-Li} \rightarrow Li^{+} + e \quad (1)$$

$$\alpha\text{-Mg} \rightarrow Mg^{2+} + 2e \quad (2)$$

CrO_3 موجود در فرایند اسیدشویی به CrO_4^{2-} تبدیل می‌شود. واکنش احیای هیدروژن بر روی فازهای نجیب‌تر نظیر Mg_2Zn_{11}، $Mg_{102.08}Zn_{39.6}$، $AlMg_2Zn$، $Al_{12}Mg_{17}$ به صورت زیر می‌باشد [20].

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2\uparrow \quad (3)$$

سپس فازهای +Mg2 و +Li توسط KF به منیزیم فلورید و لیتیم فلورید تبدیل می‌شوند.

$$Li^{+} + F^{-} \rightarrow LiF \quad (4)$$

$$Mg^{2+} + 2F^{-} \rightarrow MgF_2 \quad (5)$$

LiF و MgF_2 دو فاز نامحلول در آب هستند و بر روی سطح آلیاژ MA21 رسوب می‌کنند. بنابراین مانع از انحلال بیشتر فازهای زمینه α-Mg و β-Li شده و از خوردگی مرزدانه جلوگیری می‌کند. عدم خوردگی سطح نمونه بصورت یکنواخت منجر به ناپیوستگی فیلم فلورید می‌شود. وقتی غلظت مشخصی از اسید نیتریک به همراه اسید کرومیک به محلول اسیدشویی اضافه شود (پیش عملیات شماره ۲)، واکنش کاتدی به صورت زیر تشکیل می‌شود.

$$NO_3^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NO_2^{-} + H_2O \quad (6)$$

حضور نیتریک اسید در محلول اسیدشویی منجر به انحلال آند و خوردگی بیشتر دو فاز α-Mg و β-Li می‌شود (رابطه ٦).

فرایند فعال‌سازی بدلیل خود کاتالیست بودن آبکاری الکترولس Ni-P اهمیت زیادی دارد. در کل زمان اسیدشویی ۵۰ ثانیه و سپس شستشو با آب دی‌یونیزه و فعال سازی در محلول HF به مدت ۱۰ دقیقه می‌باشد.

در مورد پیش عملیات شماره ۱، هنگامی‌که نمونه از محلول فعال‌سازی خارج می‌شود احتمالاً مناطقی از زمینه بدلیل ناپیوستگی فلیم فلورید، در معرض هوا و محلول آبکاری هیدروکسید و اکسیدهای نظیر Li_2O، MgO، LiOH و $Mg(OH)_2$ روی سطح تشکیل می‌شود. با شروع فرایند آبکاری این فازها بدلیل عدم چسبندگی

کافی از سطح جدا شده و منجر به ایجاد میکروتخلخل در پوشش می‌شود.

نتیجه‌گیری

با افزودن نیتریک اسید (پیش عملیات شماره ۲) به محلول اسیدشویی، خوردگی یکنواخت سطح آلیاژ MA21 افزایش یافته و بستر مناسبی برای تشکیل لایه فلوریدی ایجاد می‌شود.

ایجاد لایه میانی پیوسته و یکنواخت روی سطح آلیاژ MA21 منجر به افزایش تعداد جوانه رسوب، کاهش تخلخل، افزایش سرعت پوشش‌دهی، افزایش مقدار رسوب فسفر، افزایش چسبندگی بین زیرلایه و پوشش و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش الکترولس Ni-P می‌شود.

مراجع

1. Hamdy-Makhlouf A.S., "Intelligent Stannate-Based Coatings of Self-Healing Functionality for Magnesium Alloys", *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, A. Butterworth-Heinemann: Boston, pp. 537-55, (2014).
2. Li J., et. al., "Topological origin of subgap conductance in insulating bilayer graphene", *Nature Physics*, Vol. 7, No. 1, pp. 38-42, (2011).
3. Liu T., et. al., "Microstructure evolution of Mg–14% Li–1% Al alloy during the process of equal channel angular pressing", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 460-461, pp. 499-503, (2007).
4. Trojanová Z., et. al., "Deformation behaviour of Mg–Li alloys at elevated temperatures", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 410-411, pp. 148-151, (2005).
5. Pekguleryuz M., "Alloying behavior of magnesium and alloy design, in Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy", Woodhead Publishing: New York, pp. 152-196, (2013).
6. Yamauchi N., et. al., "DLC coating on Mg–Li alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 9-11, pp. 4913-4918, (2007).
7. Zhao M., et. al., "A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate–permanganate solution", Surface and Coatings Technology, Vol. 200, No. 18-19, pp. 5407-5412, (2009).
8. Yang L., et. al,." Electroless Ni–P plating with molybdate pretreatment on Mg–8Li alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 467, No. 1-2, pp. 562-566, (2009).
9. Li J., et. al., "Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 8, pp. 2839-2846, (2006).
10. Qin T.-n., et. al., "An in-situ measure method to study deposition mechanism of electroless Ni-P plating on AZ31 magnesium alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, No. 12, pp. 2790-2797, (2011).
11. Zhang Z., et. al., "Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on

magnesium alloy AZ91D", *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 17, pp. 7773-7779, (2009).

12. Luo H.-j., et. al., "Electroless Ni-P plating on Mg-Li alloy by two-step method", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, No. 10, pp. 2225-2230, (2011).
13. Anık M., E. Körpe, "Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 8, pp. 4702-4710, (2007).
14. Sun S., et. al., "A novel process for electroless nickel plating on anodized magnesium alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 16, pp. 5016-5022, (2008).
15. Zhang H., et. al., "Electroless Ni–P plating on Mg–10Li–1Zn alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 474, No. 1-2, pp. 306-310, (2009).
16. Henry J.R., "Electroless (autocatalytic) plating", *Metal Finishing*, Vol. 97, pp. 424-435, (1999).
17. Yli-Pentti A., "Electroplating and Electroless Plating", *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier: Oxford, pp. 277-306, (2014).
18. Song G.L., "Electroless electrophoresis coatings to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys", *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing, pp. 446-468, (2013.)
19. Hofmann U., Weil K.G., "On the oxidation of nickel/phosphorus alloys", *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 3, pp. 423-431, (1993).
20. Liu Z., Gao W., "Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 16-17, pp. 5087-5093, (2006).